

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-135354

(43)Date of publication of application : 01.06.1993

(51)Int.Cl.

G11B 5/716

(21)Application number : 03-114441

(71)Applicant : TOSHIBA CORP
KONICA CORP

(22)Date of filing : 20.05.1991

(72)Inventor : OGUCHI TOSHIHIKO
TAKEUCHI HAJIME
MURANO MINORU

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a multilayered coated type magnetic recording medium excellent in recording and reproducing property in a wide range from a long wavelength range to a short wavelength range.

CONSTITUTION: An underside magnetic layer containing magnetic powder having relatively low coercive force suitable for long wavelength recording is provided on a nonmagnetic base body as the underside magnetic layer and an upperside magnetic layer containing a magnetic powder suitable for recording in short wavelength and having small grain diameter and high coercive force is provided on it. And kinds and volume of the magnetic powder and resin binder contained in the upperside magnetic layer are properly selected and at the same time much lubricant is contained in upperside magnetic layer at the stable condition. As a result, a stable lubricant effect under various environments for usage is shown, surface and interface of both magnetic layers of upperside and underside become smooth even when upperside magnetic layer is made thin. Accordingly, an excellent magnetic recording medium providing thin and smooth upperside magnetic layer improved in dispersing ability and filling ratio of magnetic powder and keeping stable traveling property and durability even at a wide range environment for usage can be obtained.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In a magnetic recording medium which forms a bottom magnetic layer containing magnetic powder for long wavelength recording and a resin binder and an upper part magnetic layer containing magnetic powder for short wavelength recording and a resin binder on a nonmagnetic base, the amount of resin binders contained in said upper part magnetic layer is magnetic powder. As opposed to 100 weight sections, a magnetic recording medium with which a lubricous dose which is made into the range of two to 12 weight sections and is contained in said upper part magnetic layer is characterized by a thing of said amount of resin binders for which half amount is made into the range of 5 times the amount or less above at least.

[Claim 2] A magnetic recording medium given in range claim 1 of an application for patent wherein thickness of said upper part magnetic layer is the range of 0.05 - 0.5 μm .

[Claim 3] Range claim 1 of an application for patent wherein a resin binder contained in said upper part magnetic layer is a resin binder which has a sulfonic acid metal base or a magnetic recording medium given in 2.

[Claim 4] Said magnetic powder for long wavelength recording is coercive force H_c 300 - 1000 Oe and saturation magnetization. Range claims 1 and 2 of an application for patent being the magnetic powder beyond 70 emu/cc or a magnetic recording medium given in three.

[Claim 5] Said magnetic powder for short wavelength recording Coercive force H_c 500 - 3000 Oe Range claims 1 and 3 of an application for patent being metal-powder [which makes a subject iron of particle diameter 0.05 - 0.3 μm] or coercive force H_c 500 - 3000 Oe particle diameter 0.01 - the hexagonal ferrite powder of 0.1 μm or a magnetic recording medium given in four.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001][Objects of the Invention]

[0002]

[Industrial Application] This invention relates to the magnetic recording medium of the high recording density excellent in the recording characteristic in a wavelength area wide range from a short wavelength region to a long wavelength region.

[0003]

[Description of the Prior Art] Conventionally the magnetic recording medium of the coating mold is obtained by applying magnetic powder such as gamma-ferrite and iron powder with a resin binder on a base such as polyester film. This resin binder is added in order to secure the dispersibility of magnetic powder and the running durability of a medium.

Usually the addition is magnetic powder. At least ten or more weight sections are needed to 100 weight sections.

[0004] By the way as one of the methods of meeting the demand of high-recording-density-izing in recent years to a magnetic recording medium the particle diameter of magnetic powder is made small and to make the coercive force (Hc) high moreover is tried. Thus as magnetic powder for magnetic recording media corresponding to high-recording-density-izing particle diameter by atomization at present. Super-particle hexagonal powder such as a metal powder of 0.3 micrometer or less and a barium ferrite is suitable. It is because the medium which applied such magnetic powder smoothly by the high filling factor cannot be easily influenced by the demagnetizing field effect in addition to magnetic powder being detailed so high density recording becomes possible.

[0005] However generally the magnetic layer using the magnetic powder of the diameter of a granule and high coercive force has the fault that the record reproduction output in a long wavelength region declines although the record reproduction output in a short wavelength region is large. Then in order to cancel this fault the bottom magnetic layer which uses the magnetic powder of low coercive force comparatively as magnetic powder for long wavelength record is provided on a base. The upper part magnetic layer which uses the diameter of a granule and the magnetic powder for short wavelength record of high coercive force on it is provided and the two-layer type spreading magnetic recording medium made to correspond to the wide wavelength range is proposed.

[0006] In order to fully demonstrate the characteristic in the case of such a two-layer type coating medium it is desirable to set the thickness of an upper part magnetic layer as a submicron region. For that purpose it is also required to prevent it not only improving surface smooth nature but making surface roughness of an upper part magnetic layer as small as possible and also making surface roughness of a bottom magnetic layer as small as possible and the surface nature of a bottom magnetic layer influencing the surface nature of an upper part magnetic layer.

[0007] In order to aim at improvement in the record reproduction output of a medium in the magnetic paint which constitutes an upper part magnetic layer it is required that magnetic powder particles are distributed in a resin binder in the state near a primary particle that the filling factor to the inside of the resin binder of magnetic powder particles should be raised as much as possible etc.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However in such a conventional two-layer type coating medium generally since the surface nature of a bottom magnetic layer influenced the surface nature of an upper part magnetic layer it was difficult [it] to maintain the coating thickness of an upper part magnetic layer to a submicron region. The problem that the disorder produced in the interface of a bottom magnetic layer and an upper part magnetic layer enlarged the noise at the time of record reproduction had also occurred. Such a problem has appeared remarkably especially when applying simultaneously a bottom magnetic layer and an upper part magnetic layer. For example it is coating thickness by simultaneous spreading. In forming an upper part magnetic layer of 0.5 micrometer or less a part of bottom magnetic layer has also produced the phenomenon projected to an upper part magnetic layer. Simultaneous spreading means applying the upper layer herebefore the organic solvent of a coat evaporates and finishing drying after applying a bottom layer coat and even if some time progress is while applying each class it considers that this is simultaneous.

[0009] However the kind of various organicity such as carbon black used with a resin binder abrasive soap or lubricant and inorganic additive and quantity may depend again the surface nature of the interface of an upper part magnetic layer or upper part bottom both magnetic layers which was described above it will receive big influence.

[0010] For example by increasing a lubricant addition the surface nature of a medium improves and is smoothed. However also when an addition is increased the lubricant which fulfills the conditions of securing the running durability of a medium over a long time under an extensive operating environment is rather difficult to get and addition of various lubricant is tried until now but. Under the present circumstance the medium which reconciled surface smooth nature and running durability is not yet obtained.

[0011] It is becoming very difficult to mix this with a resin binder in the state near a primary particle as the magnetic powder particles used for an upper part magnetic layer are diameter [of a granule]-ized. Similarly the amount of resin binders is lessened as much as possible and it is also becoming much more difficult about the filling factor of magnetic powder increase and to make surface roughness small moreover. Thus the degree of technical difficulty to improvement in the record reproduction output of a magnetic recording medium is in the actual condition to double with diameter [of a granule]-izing of magnetic powder particles.

[0012] That is to the demand of high-recording-density-izing it cannot say that the dispersion techniques of the magnetic powder for upper part magnetic layers of a super-particle were fully established and it cannot be said at present that improvement in the smooth nature of a film surface and the packing density of the magnetic powder of an upper part

magnetic layer is also enough. As a result a short wavelength record reproduction output to the extent that it is expected from the particle diameter of the magnetic powder of an upper part magnetic layer is not yet obtained either. When distribution of the magnetic powder used for the paint for upper part magnetic layers is poor the problem that the noise at the time of record reproduction increases is produced and this also serves as a cause which makes short wavelength record difficult.

[0013] Then in [this invention is made that such a conventional difficulty should be canceled and] the high recording density magnetic recording medium of two-layer composition The dispersibility and the filling factor of magnetic powder in an upper part magnetic layer are raised surface smooth nature is raised and it sets it as the purpose to provide the outstanding high recording density magnetic recording medium in which the running durability which covered the long time and was moreover stabilized under the extensive operating environment is shown.

[0014] [Elements of the Invention]

[0015]

[Means for Solving the Problem] In a magnetic recording medium with which a magnetic recording medium of this invention forms a bottom magnetic layer containing magnetic powder for long wavelength record and a resin binder and an upper part magnetic layer containing magnetic powder for short wavelength record and a resin binder on a nonmagnetic base The amount of resin binders contained in said upper part magnetic layer is magnetic powder. As opposed to 100 weight sections A lubricous dose which is made into the range of two to 12 weight section and is contained in said upper part magnetic layer is characterized by a thing of said amount of resin binders for which half amount is made into the range of 5 times the amount or less above at least.

[0016] In this invention with a carbon numbers of 12 or more fatty acid or fatty acid esters silicone oil an aliphatic series modified silicone oil fluorination silicone oil a fluorinated hydrocarbon oil etc. are raised as usable lubricant for example. It is independent in these or several sorts can be mixed and used.

[0017] Since a filling factor of magnetic powder falls and a record reproduction output of a medium declines in being unable to attain a flattening effect of a coating film which carries out expected when an addition of lubricant is less than a moiety of the amount of resin binders but exceeding 5 times of the amount of resin binders on the other hand it is not desirable.

[0018] In this invention it is thin so that an upper part magnetic layer may mention later and a resin binder addition is small and since it is the coating film structure where a detailed gap exists among magnetic powder particles of an upper part magnetic layer a bottom magnetic layer can also be used as a supply layer of lubricant. In this case it is good also as a lubricant supply layer to add lubricant so much to a bottom magnetic layer or good also as multilayer structure which provided an interlayer who contained lubricant so much between an upper part magnetic layer by which a lot of lubricant was added and a bottom magnetic layer by which lubricant of quantity was added conventionally.

[0019] This invention is defined as a resin binder with a total amount of a resin binder added at the time of distribution and a hardening agent added in advance of spreading. The amount of resin binders is magnetic powder. It is desirable to 100 weight sections the range of two to 12 weight section and that it is the range of 3 - 8 weight-section ** more preferably. When the amount of resin binders is less than the amount part of duplex it is difficult to fully distribute magnetic powder and since a record reproduction output made into the purpose is no longer obtained and required film strength is also no longer obtained it is not desirable. On the other hand since a record reproduction output which a filling factor of magnetic powder falls and is similarly made into the purpose is no longer obtained when the amount of resin binders surpasses 12 weight sections it is not desirable.

[0020] A bottom magnetic layer of thickness of each class in a magnetic recording medium of this invention is 1-3 micrometers. It is desirable to constitute an upper part magnetic layer in the range which is 0.05 to 0.5 micrometer. When bottom magnetic layer thickness is less than 1 micrometer characteristic reservation as a long wavelength recording layer becomes difficult. When bottom magnetic layer thickness is thicker than 3 micrometers reservation of surface nature and reservation of film strength become difficult. Since the target function falls in adhesive strength or short wavelength recording reproduction characteristics when upper part magnetic layer thickness is less than 0.05 micrometer it is not desirable. A maximum of upper part magnetic layer thickness is established respectively from a viewpoint of the space loss effect for a fall of surface nature or long wavelength record.

[0021] As a resin binder a bottom magnetic layer usable to this invention and for upper part magnetic layers A hydroxyl group a carboxyl group a phosphate group a sulfone group or these metal bases Or a polyvinyl chloride acetate copolymer which has polar group such as an amino group an alkylamino group an ammonium and an alkyl ammonium group Polyester resin polyether resin polyurethane resin a poly acrylic resin etc. are suitable and what has a sulfonic acid metal base is especially suitable as a resin binder of this invention. The reason is considered for these resin to often stick to magnetic powder and to help distribution probably. These polar groups do not need to exist independently in a pitch child and even if it makes two or more sorts of polar groups live together in the same molecule they do not spoil the purpose of this invention at all. In order the number of these polar groups in a resin binder is important and to suit the purpose of this invention -- at least -- the range of 0.01 mmol/g - 4.0 mmol/g -- more -- desirable -- It is the range of 0.05 mmol/g - 2.0 mmol/g.

[0022] In this invention the above-mentioned resin binder is a molecular weight. A thing of the range of 1000-60000 is preferred. However in order for the resin binder of each class to fluctuate a molecular weight somewhat for the purpose for example to secure high filling factor-ization of magnetic powder in an upper part magnetic layer as a molecular weight (Mw) of a resin binder it is in a mentioned range and a comparatively small thing is used. molecular

weight By less than 1000 an effect as a binder is small and if 20000 is exceeded it will become difficult for an initial complement of a resin binder to increase and to attain a desired high filling factor. That is a molecular weight of a resin binder for upper part magnetic layer the range of 1000-20000 is desirable. Generally a resin binder which has 10,000 or more high molecular weights is used for the bottom magnetic layers aiming at durability enhancement.

[0023] By the way sulfonic acid metal base is introduced as follows among polar groups of a resin binder concerning this invention. First when a resin binder containing a sulfonic acid metal base is resin by vinyl polymerization it is obtained by usually carrying out copolymerization of a vinyl monomer containing these polar groups and the usual vinyl monomer. When a resin binder containing the above-mentioned polar group is polyester resin or polyurethane resin Polyvalent salt group acid or polyhydric alcohol in which polyvalent salt group acid or polyhydric alcohol which is these constituents and the above-mentioned polar group were introduced is mixed and it is obtained by performing a condensation reaction. As a monomer used for manufacture of resin containing a sulfonic acid metal base polyvalent salt group acid or polyhydric alcohol they are vinyl sulfonic acid vinyl benzene sulfonic acid and 2-acrylamide for example. Metal salt of 2-methylpropane sulfonic acid or compound expressed with the following chemical formula

(M is an alkaline metal and ph is an aromatic ring) etc. -- it is raised.

[0024] As a usual polyvinyl resin monomer by which copolymerization is carried out to a vinyl monomer which has polar groupssuch as these sulfonic acid metal bases Various monomers such as VCM/PVC vinyl alcohol maleic anhydride vinyl acetate various acrylate monomers a vinylidene chloride a vinyl acetal vinyl butyral acrylic ester acrylonitrile and styrene are raised.

[0025] As usual polyhydric alcohol by which copolymerization is carried out to polyvalent salt group acid which has polar groupssuch as these sulfonic acid metal base 1,4-butanediol 1,6-hexamethylenediol cyclohexanediol ethylene glycol diethylene glycol triethylene glycol propylene glycol glycerin neopentyl alcohol etc. are raised. As polyvalent salt group acid which carries out copolymerization to polyhydric alcohol which has polar groupssuch as a sulfonic acid metal base terephthalic acid isophthalic acid adipic acid sebacic acid oxalic acid succinic acid glutaric acid PIROMERIN acid suberic acid azelaic acid etc. are raised.

[0026] In resin concerning this invention containing a sulfonic acid metal base obtained by the above Especially polyester polyurethane system resin is excellent and polyester polyurethane system resin which introduced polyvalent salt group acid or polyhydric alcohol as for which four or more carbon numbers have an aliphatic series chain to 18 is especially suitable in a resin skeleton. Aromatic diisocyanate [still like tolylene diisocyanate] in which these polyester polyurethane system resin is. Or 1,4-tetramethylene diisocyanate 1,6-hexamethylene diisocyanate It is obtained by making aliphatic series diisocyanates such as isophorone diisocyanate react with a chain elongation agent like ethylene glycol and dispersibility and endurance of polyester resin can be raised further. Various kinds of resin binders can be used together for the purpose of aiming at improvement of a mechanical strength of a coat performance traverse etc. As resin which can be used together polyurethane resin polyester resin polycarbonate resin A poly acrylic resin polyamide resin an epoxy resin phenol resin Polyether resin phenoxy resin melamine resin vinyl butyral resin furan resin vinyl chloride resin vinyl acetate resin vinyl alcohol resin these mixtures or copolymer is raised. Loadings of these concomitant use resin binder are suitably set up within 80 % of the weight to all the resin binders.

[0027] In order to raise a mechanical strength of a coat and to make endurance increase into a paint using the above resin binder when applying on a base with ferromagnetic powder a hardening agent of polyamine or a polyisocyanate system is usually added further.

[0028] In composition of above-mentioned this invention as magnetic powder used for a bottom magnetic layer it is the coercive force (Hc) 300 - 1000 Oe and a thing beyond 70 emu/cc is suitable for saturation magnetization (Ms). As magnetic powder which has such the characteristic metal powder and tri-iron tetraoxide powder which use iron as the main ingredients for example gamma-ferrite powder Co conversion gamma-ferrite powder chromium dioxide powder iron nitride powder etc. can be used. And the particle diameter A thing of 0.3 - 1.0 μm is suitable.

[0029] As usable magnetic powder an upper part magnetic layer has metal powder or hexagonal ferrite powder which makes iron a subject. As metal powder which makes iron a subject for example Fe-Al metal powder and Fe-Ni metal powder Fe-aluminum-P metal powder Fe-nickel-Si-Al metal powder Fe-Si-aluminum-Mn metal powder Fe-Mn-Zn metal powder Fe-Co-Ni metal powder Fe-Co-nickel-Cr metal powder Fe-Co-nickel-P metal powder etc. can be raised.

[0030] Especially hexagonal ferrite powder fits this purpose and M type (Magnetoplumbite type) or W type hexagonal system A Ba ferrite Sr ferrite lead ferrite Ca ferrite these solid solutions or an ionic substitution object shown by a lower formula can be used.

[0031] $\text{Ma O-n(Fe}_{1-x}\text{Mb}_x)_2\text{O}_3$ (among a formula) Ma expresses any one sort of elements of Ba Sr Ca and Pb and Mb expresses Co Zn nickel Cu Mg Mn In Ti Sn germanium Zr Hf V Nb Sb Ta Cr Mo and at least two sorts of elements chosen from a group of W among these one sort is Nb. n expresses the number of 5.4-6.0. In more detail As hexagonal ferrite powder used for this invention What was replaced by Nb which are divalent metal and pentavalent metal in some Fe atoms which are the composing elements of these optically uniaxial hexagonal ferrite crystals Or what was replaced by Sn atom of the range of 0.05-0.5 individual per further 1 chemical formula is suitable and coercive force the amount of substitution. It is considered as quantity used as 500 - 3000 Oe.

[0032] Divalent metal carries out an operation which mainly reduces coercive force of hexagonal ferrite powder in a proper range among substituted elements and Nb of pentavalent metal carries out an operation which increases saturation magnetization and Sn of a quadrivalent metal carries out an operation which makes change of the temperature

characteristics of coercive force small.

[0033] In a hexagonal ferrite used for this invention it is divalent metal (M^{II}). And although the proper amount of substitution of pentavalent metal (M^V) changes with combination of M^{II} and M^V the amount of substitution per chemical formula of M^{II} -- in general -- They are 0.5-1.2 pieces.

[0034] When a relation of the amount of substitution of these substituted elements is found for example about an ignition-magneto plan type Ba ferrite a chemical formula of the substitution product is expressed with $Ba Fe_{12-(x+y+z)} M^{II}_x M^V_y (M^{IV}_z) O_{19}$. Here x and z are the amounts of substitution per chemical formula of M^{II} and M^{IV} element. Since M^{II} and M^{IV} are divalent and tetravalent respectively and Fe atoms replaced are trivalent if valence compensation is taken into consideration relation between $y = (x-z) / 2$ will be realized. That is the amount of substitution of M^V is uniquely determined from the amount of substitution of M^{II} and the amount of substitution of M^{IV} .

[0035] When using Sn as an M^{IV} element an appropriate range of the amount of substitution is per [0.05-0.5] chemical formula of a hexagonal ferrite. It is the range of an individual.

[0036] It may replace with the above-mentioned Sn and Ti of the same valence may be used.

[0037] Many show a needlelike crystalline form and the particle diameter is expressed with a metal powder which uses as the main ingredients iron used for an upper part magnetic layer in this invention with the length of a major axis. Desirable mean particle diameter of a metal powder used by this invention is the range of 0.05 to 0.3 micrometer.

[0038] The above-mentioned hexagonal ferrite powder is a hexagon-head tabular single crystal and the particle diameter is expressed with the length of a diagonal line of a hexagon-head plate surface. Desirable mean particle diameter of hexagonal ferrite powder used for this invention is the range of 0.01 to 0.1 micrometer. Since magnetization and coercive force decrease in less than 0.01 micrometer in particle diameter of these magnetic powder and a record reproduction output of a magnetic recording medium declines it is not desirable. On the contrary particle diameter Since an improved effect of a short wavelength record reproduction output not only becomes small but a noise at the time of record reproduction will become remarkably large if 0.1 micrometer is exceeded it is not desirable too.

[0039] As for coercive force of metal powder concerning this invention and hexagonal ferrite powder it is desirable that it is within the limits of 500 - 3000 Oe. Since writing of a signal by the usual record reproduction head will become difficult if a record signal [in / Oe / less than / 500 / in coercive force / a recording medium] stops remaining enough and exceeds 3000 Oe neither is preferred.

[0040] Between a bottom magnetic layer and an upper part magnetic layer an interlayer aiming at the adhesive property of both layers improvement in the various characteristics etc. may be provided for example and it may be made film constitution of three or more layers.

[0041]

[Function] In this invention since it has a bottom magnetic layer of low coercive force and the rate of high saturation magnetization and an upper part magnetic layer which contains high coercive force and the diameter magnetic powder of a granule by a high filling factor the medium excellent in the both sides of long wavelength record and short wavelength record is obtained.

[0042] In the upper part magnetic layer concerning this invention since that by which the molecular weight was limited to the predetermined range as a resin binder including the adsorbent high polar group of a sulfonate group etc. is chosen this resin binder often sticks to magnetic powder and helps distribution of magnetic powder. Therefore a metal powder and hexagonal ferrite powder Even if the addition of the resin binder to 100 weight sections is a remarkable small quantity as compared with the case of the magnetic layer of a usual magnetic recording medium called two to 10 weight section magnetic powder may fully be distributed.

[0043] And when resin content was limited as mentioned above using the magnetic powder of the diameter of a granule it was found out that a lot of lubricant can be added as compared with the former.

[0044] Since the lubricant added in these large quantities is held in the gap between the magnetic powder which the resin binder was originally burying it does not gush to a paint film surface by environmental variations such as atmospheric temperature. It is pressed by the head at the time of record reproduction and the adequate amount is always supplied to a medium surface. Therefore the addition effect of the lubricant which covered the long time and was stabilized is demonstrated.

[0045]

[Example] The details of this invention are explained based on an example below. Explanation general to this invention is added in advance of an example.

[0046] The magnetic paint for bottom magnetic layers used for the magnetic recording medium of this invention is produced by distributing magnetic powder further using a ball mill or a sand grinder etc. after mixing magnetic powder, a resin binder and an organic solvent. As an organic solvent toluene, xylene, cyclohexane, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, nitropropane etc. are raised it is independent in these or several sorts can be mixed and used here. In order to raise the mechanical strength of a coat and to increase endurance at this time the hardening agent of polyamine or a polyisocyanate system can be added in a paint. As mentioned above this invention is defined as a resin binder with the total amount of the resin binder added at the time of distribution and this hardening agent added in advance of spreading. By request a dispersing agent, abrasive soap, a conducting agent etc. which are mentioned later can be added to the other parts of a hardening agent.

[0047] As a dispersing agent for distributing the magnetic powder of a bottom magnetic layer or an upper part magnetic layer in a resin binder a negative ion system surface-active agent, a positive ion system surface-active agent or a non-ion

system surface-active agent can be used. In these especially the NONIFE Norian ester system and lecithin of phosphoric acid are effective as a negative ion system surface-active agent. In the mixing step of magnetic powder and a resin binder achieving equalization of distribution is also performed by adding a silane coupling agent or titanium coupling agent other than such a dispersing agent.

{0048}As opposed to the upper part magnetic layer or bottom magnetic layer concerning this invention For example it is usable in the abrasive soap which consists of with a Mohs hardness [such as TiO_2 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ α -alumina SiO_2 and SiC of five or more] inorganic powder.

{0049}In a bottom magnetic layer conductive powders such as carbon black titanium oxide and tin oxide can be added by request further again.

{0050}As a nonmagnetic base concerning this invention polyester film polycarbonate film polyimide film polysulfonate film etc. can be used. And it is desirable to form the back layer containing conductive powders such as carbon black in the field of the side which does not apply the magnetic paint of this base surface. This back layer plays a very important role for preventing generating of the static electricity in a base side raising performance traverse or preventing blocking with a magnetic layer etc. Therefore this back layer is produced so that it may usually have the surface resistance below 10^6 ohm. The surface nature of the above-mentioned back layer is also dramatically important and it is desirable to produce the surface roughness measured with the sensing pin-type surface roughness plan so that it may be set to 0.05 micrometer or less by the ten-point average of roughness height R_z .

{0051}In the magnetic recording medium of this invention in order to raise the adhesive strength of the magnetic layer of an upper part magnetic layer and a bottom magnetic layer and for this to improve the endurance of a medium the plasma treatment to the foundation layer containing the carbon black etc. which were applied on the base side or the base side is remarkably effective. Such a foundation layer and a bottom magnetic layer and an upper part magnetic layer are also producible by coating once by a three-layer coating slot die coater.

{0052}If it hits producing the paint for upper part magnetic layers -- an upper part magnetic layer -- public funds -- mixture dispersion of the magnetic powders such as group powder or hexagonal ferrite powder is carried out into a resin binder and an organic solvent and the various additive agent mixtures mentioned above. In this mixture dispersion process it is important to distribute magnetic powder uniformly in a resin binder.

High restoration-ization into the magnetic layer of magnetic powder is attained by this.

Since a record reproduction noise decreases and the surface nature of a magnetic layer is improved so that distribution becomes uniform a short wavelength output increases.

{0053}The method of kneading the above-mentioned mixture beforehand as a method of obtaining uniform distribution and distributing this kneaded material with a ball mill or a Sand grinder further is effective. Hexagonal ferrite powder is manufactured with a glass crystallization method and when obtained by the slurry regime probed underwater it can also knead by adding a direct aforementioned resin binder and additive agent to this slurry. This kneading method is usually called the flushing process and since a resin binder molecule or a dispersing agent molecule can be made to stick to a powder surface without being influenced by the agglutination in the drying process of magnetic powder very uniform distribution can be aimed at easily.

{0054}After drying under decompression or taking out as dried powder adding an organic solvent the kneaded material obtained with the above-mentioned flushing process adds an organic solvent moves it to dispersion device such as a Sand grinder and is distributed still more uniformly.

{0055}Subsequently after the magnetic paint which ended the dispersing process passes the filter for filtration it adds a hardening agent like polyisocyanate and is applied on a base by the usual coating methods such as reverse coater photogravure coater applicator coater and a slot die coater.

{0056}Also in these the slot die coater is suitable for the purpose of this invention and can apply simultaneously an aforementioned bottom magnetic layer and upper part magnetic layer. That it is simultaneous here considers that this is simultaneous even if some time progress is while meaning applying the upper layer and applying each class before the organic solvent of a coat evaporates and finishing drying after applying a bottom layer coat as stated also in advance. So it is not necessary to necessarily pack the slot die for simultaneous spreading into one.

{0057}Before the organic solvent in a film evaporates orientation of the multistory coating film given on the base through above-mentioned paint-izing and application process is carried out so that it may be led in the orientation magnetic field of the longitudinal direction of a base side or a perpendicular direction and the easy axis may turn to the contained magnetic powder in the desired direction of an orientation magnetic field.

{0058}Perpendicular orientation arranges vertically a north pole iron core and a south pole iron core and is performed by passing a base side at right angles to the magnetic field produced between this iron core. Longitudinal orientation is performed by passing a base between the like poles of the iron core made to counter or making the center of a solenoid (air-core coil) pass a base. In the magnetic field in an orientation stage when the organic solvent which remains in a coat is removed and a coat comes out of the inside of a magnetic field it is desirable that it will be in dryness. As an elimination means of the organic solvent in a magnetic field there are a hot platen and a steamy suction unit or hot wind spraying the exhaust etc.

{0059}After smooth surface-ization is performed and a cure is further carried out in the calendar after desired orientation treatment was performed to the coating film through the process described above a slit is carried out to desired width and the magnetic recording medium of this invention is obtained. In the magnetic recording medium of this invention when the state of the cut surface in a slit process is important and a slit means is unsuitable a cracking

crack arises in the magnetic layer surface near the cutting part and disorder arises in a record reproduction picture or running durability deteriorates. Such a problem is solvable by performing a slit using a laser beam.

[0060] The concrete example of this invention is described below.

[0061] Example 1 -- as a <paint for bottom magnetic layers> material first following material composition thing: -- Co-gamma ferrite powder (Hc 650 Oe number-average-particle-diameter [of 0.5 micrometer] and specific surface area $d=40 \text{ m}^2/\text{g}$) 100 weight-section carbon black (mean-particle-diameter [of 0.02 micrometer] and specific surface area $d=200 \text{ m}^2/\text{g}$) 5 weight-section sulfone group content urethane resin (Molecular weight $M_w = \text{Sulfonic acid}$) [30000] Na group content 0.3 mmol/g 8 weight-section vinyl-chloride-acetate resin ($M_w = 20000$ carboxyl-group-content 0.4 mmol/g) 4 weight-section soybean oil lecithin The amount part stearic acid of duplexes The amount part butyl stearate of duplexes . The amount part cyclohexanone of duplexes / methyl-ethyl-ketone (1/1) partially aromatic solvent 30 It is ***** in a kneader about weight section:.

[0062] And after performing kneading for about 30 minutes it is a partially aromatic solvent same as the above further. 150 weight sections were added it diluted with the dissolver and the Sand grinder distributed further. The obtained paint is pore size. It is the coronate L (trade name: 50% of tolylene diisocyanate system hardening agent dilution) to the Co-gamma ferrite powder 100 weight section in the paint after letting a 0.6-micrometer filter pass. 1.0 weight section was added it mixed and this was made into the paint for bottom magnetic layers.

[0063]

As a <paint for upper part magnetic layers> material The following material-composition things: CoTiNb substitution barium ferrite powder (Hc 1000 Oe number-average-particle-diameter [of 0.05 micrometer] and specific surface area $d=38 \text{ m}^2/\text{g}$) (sulfonic acid $M_w=10000$) 100 Weight section sulfone group content urethane resin Na group content 0.5 mmol/g 6 weight-section Gafac RE-610 (trade name: -- a phosphoric ester system surface-active agent.) The amount part stearic acid of Toho Chemical Co.Ltd. make duplexes 3 weight-section alumina (mean particle diameter 0.4 micrometer) 3.5 weight-section cyclohexanone / methyl-ethyl-ketone (1/1) partially aromatic solvent It is ***** in a kneader about 25 weight-section:.

[0064] And partially aromatic solvent same as the above after performing kneading for about 30 minutes 170 weight sections were added it diluted with the dissolver and the Sand grinder distributed further. Barium ferrite powder 100 in a paint after the obtained paint lets a pore size 0.3 micrometer filter pass As opposed to a weight section Coronate L (trade name: 50% of tolylene diisocyanate system hardening agent dilution) 2.0 weight section and butyl stearate 1.0 weight section was added it mixed and this was made into the paint for upper part magnetic layers.

[0065] The conductive paint containing carbon black was applied on the polyester film (layer thickness of 11 micrometers) applied to the rear face supplying each paint <the object for bottom magnetic layers> obtained above and <the upper part magnetic layers> to each slot die coater arranged in this order. It controls by the amount of supply to a die and the thickness of each coating film is a bottom magnetic layer. 2.5 micrometers Upper part magnetic layer It was made to be set to 0.5 micrometer. To the inside which the obtained two-layer coating film does not dry The inside of the mold which has generated the magnetic field intensity of 6kOe was passed and vaporization ***** of the organic solvent was carried out.

[0066] Thus after settling the obtained coating film for four days into 40 °C cure oven the slit of it was carried out to 8-mm width tape shape. About this medium samples surface roughness recording reproduction characteristics S/N ratio still durability and jitter properties were evaluated. The evaluation result is mentioned later.

[0067] Fe-Ni metal powder (Hc 1500 Oe number-average-particle-diameter [of 0.15 micrometer] and specific surface area $d=50 \text{ m}^2/\text{g}$) is used instead of Co in <the paint for upper part magnetic layers> of example 2 Example 1 Ti and Nb substitution barium ferrite powder And the loadings of sulfone group content urethane resin were made into 8.5 weight sections and also paint-ization was performed like Example 1.

[0068] And the obtained paint is pore size. Barium ferrite powder 100 in a paint after letting a 0.3-micrometer filter pass As opposed to a weight section Coronate L (trade name: 50% of tolylene diisocyanate system hardening agent dilution) 2.0 weight sections myristic acid 1.5 weight sections and butyl stearate 1.0 weight section was added it mixed and this was made into the paint for upper part magnetic layers.

[0069] The paint for upper part magnetic layers obtained above was used instead of the <paint for upper part magnetic layers> in Example 1 and also 8 mm of two-layer coating mold width tape was produced like Example 1 and evaluation was presented with this.

[0070] Loadings of sulfone group content urethane resin in <the paint for upper part magnetic layers> of example 3 Example 1 Six weight sections It replaces with the amount part of duplexes Stearic acid About three weight sections it is stearic acid. The amount part of duplexes and myristic acid It replaced with three weight sections and also 8 mm of two-layer coating mold width tape was produced like Example 1 and evaluation was presented with this.

[0071] Co in <the paint for upper part magnetic layers> of example 4 Example 1 Ti and Nb substitution barium ferrite powder It replaces with CoTiNb and Sn substitution barium ferrite powder (Hc 500 Oe number average particle diameter 0.5 micrometers specific surface area $d=40 \text{ m}^2/\text{g}$) Thickness of an upper part magnetic layer 0.3 micrometer Slit width 1/2 : was considered as the inch and also two-layer coating mold tape media were produced like Example 1 and evaluation was presented.

[0072] Loadings of the stearic acid in <the paint for bottom magnetic layers> of example 5 Example 1 The amount part of duplexes It replaced with five weight sections and also 8 mm of two-layer coating mold width tape was produced like Example 1. And evaluation was presented with this like Example 1.

[0073]The sulfone group content urethane resin 10 same weight section as what was used for the <paint for upper part magnetic layers> of example 6 Example 1 The mixed liquor which consists of myristic acid modified silicone system lubricant (molecular weight abbreviation 1000) 10 weight section and cyclohexanone / methyl-ethyl-ketone (1/1) partially aromatic solvent 30 weight section was prepared.

[0074]Use this mixed liquor as a paint for interlayersand it was made to be supplied in the middle <the paint for bottom magnetic layers> of a three-layer coating slot die coaterand for <the paints for upper part magnetic layers>and also 8 mm of two-layer coating mold width tape was produced like Example 1. Howeverit is an interlayer's thickness at this time. It was made to be set to 0.2 micrometer. And evaluation was presented with this like Example 1.

[0075]Alumina (mean particle diameter 0.4 micrometer) under <paint for upper part magnetic layers> presentation in example 7 Example 1 It replaced with thing 4 weight section with a median size of 0.25 micrometerand also 8 mm of two-layer coating mold tape was produced like Example 1. And evaluation was presented with this like Example 1. Loadings of the stearic acid under <paint for upper part magnetic layers> presentation in the comparative example 1 and two Examples 1 and 2 Three weight sections were replaced with the amount part of duplexsand also 8 mm of two-layer coating mold tape was produced like Examples 1 and 2respectively. And evaluation was presented with this like Example 1.

[0076]Stearic acid under <paint for upper part magnetic layers> presentation in comparative example 3 Example 3 The amount part of duplexsand myristic acid About three weight sectionsit is stearic acid. It replaced with the amount part part of duplexsand also 8 mm of two-layer coating mold width tape was produced like Example 1 and evaluation was presented with this.

[0077]Addition of the coronate L to the paint obtained by making the addition of sulfone group content urethane resin under <paint for upper part magnetic layers> presentation in comparative example 4 Example 1 into one weight section 8 mm of two-layer coating mold tape was produced like Example 1 except having considered it as 0.5 weight section. And evaluation was presented with this like Example 1.

[0078]8 mm of two-layer coating mold tape was produced like Example 1 except having made into three weight sections the addition of the coronate L to the paint obtained by making the addition of sulfone group content urethane resin under <paint for upper part magnetic layers> presentation in comparative example 5 Example 1 into 12 weight sections. And evaluation was presented with this like Example 1.

[0079]Thusabout 12 sorts of obtained above-mentioned multistory coating mold tape samplessurface roughnessrecording reproduction characteristicsa S/N ratiostill durabilityand jitter properties were evaluated. The evaluation result is shown in the next table 1. In measurement of recording reproduction characteristics and a S/N ratioS-VHS and 8 mm of high band deck were used.

[0080]

[Table 1]

[0081]

[Effect of the Invention]As explained abovein this inventionthe addition is reduced by choosing appropriately the kind and quantity of a resin binder in an upper part magnetic layer.

Thereforethe dispersibility of magnetic powder is improved and a lot of lubricant can be included in the state where it was stabilized in the upper part magnetic layer.

Since it is stabilized under various operating environments and sufficient lubricant effect is demonstratedalso when an upper part magnetic layer is made thinthe surface and the interface of upper part bottom both magnetic layers can be made smooth.

[0082]Thereforeaccording to this inventionit has the thin smooth upper part magnetic layer to which the dispersibility and the filling factor of magnetic powder were raisedand the outstanding magnetic recording medium with which the running durability stable under the extensive operating environment was also secured is obtained.

[0083]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-135354

(43)公開日 平成5年(1993)6月1日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 1 1 B 5/716

7215-5D

審査請求 未請求 請求項の数 5(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平3-114441	(71)出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日	平成3年(1991)5月20日	(71)出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
		(72)発明者	小口 寿彦 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝総合研究所内
		(72)発明者	竹内 肇 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 須山 佐一 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

【目的】 長波長域から短波長域に亘る広い波長範囲における記録再生特性をにすぐれた重層塗布型の磁気記録媒体を提供する。

【構成】 非磁性基体上に、下側磁性層として長波長記録に適した比較的低保磁力の磁性粉を含む下側磁性層を設け、その上に上側磁性層として短波長記録に適した小粒径・高保磁力の磁性粉を含む上側磁性層を設けた磁気記録媒体において、上側磁性層中に含まれる磁性粉および樹脂バインダの種類と量を適切に選択するとともに、多量の潤滑剤を上側磁性層中に安定した状態で含ませている。その結果、各種使用環境下においても安定して十分な潤滑剤効果が発揮されるため、上側磁性層を薄くした場合にも、表面や上側下側両磁性層の界面を平滑にし得る。したがって本発明によれば、磁性粉の分散性および充填率が高められた薄く平滑な上側磁性層を備え、広範な使用環境下においても安定した走行耐久性も確保されたすぐれた磁気記録媒体が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性基体上に、長波長記録用磁性粉と樹脂バインダとを含む下側磁性層、および短波長記録用磁性粉と樹脂バインダとを含む上側磁性層を形成してなる磁気記録媒体において、前記上側磁性層に含まれる樹脂バインダ量が磁性粉 100重量部に対して 2~12重量部の範囲とされ、かつ前記上側磁性層に含まれる潤滑剤量が前記樹脂バインダ量の少なくとも半量以上5倍量以下の範囲とされていることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記上側磁性層の厚みが、0.05~0.5 μm の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記上側磁性層に含まれる樹脂バインダが、スルホン酸金属塩基を有する樹脂バインダであることを特徴とする特許請求の範囲請求項1あるいは2記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 前記長波長記録用磁性粉が、保磁力Hc 300~1,000 Oe、飽和磁化 70 emu/cc以上の磁性粉であることを特徴とする特許請求の範囲請求項1、2、あるいは3記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 前記短波長記録用磁性粉が、保磁力Hc 500~3,000 Oe、粒径0.05~0.3 μm の鉄を主体とする金属粉、あるいは保磁力Hc 500~3,000 Oe、粒径0.01~0.1 μm の六方晶系フェライト粉であることを特徴とする特許請求の範囲請求項1、2、3、あるいは4記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】 【発明の目的】

【0002】

【産業上の利用分野】本発明は、短波長域から長波長域まで広範囲な波長領域における記録特性にすぐれた高記録密度の磁気記録媒体に関する。

【0003】

【従来の技術】従来、塗布型の磁気記録媒体は、ポリエステルフィルムなどの基体上に γ -フェライトや鉄粉などの磁性粉を、樹脂バインダとともに塗布して得られている。この樹脂バインダは、磁性粉の分散性および媒体の走行耐久性を確保するために添加されており、通常その添加量は磁性粉 100重量部に対して少なくとも10重量部以上が必要とされている。

【0004】ところで、磁気記録媒体に対する近年の高記録密度化の要求に応える方法の一つとして、磁性粉の粒径を小さくし、しかもその保磁力(Hc)を高くすることが試みられている。このように微粒子化により高記録密度化に対応した磁気記録媒体用の磁性粉としては、現在のところ粒径が 0.3 μm 以下の金属粉やバリウムフェライトなどの超微粒六方晶粉が適している。なぜならば、これらの磁性粉を高い充填率で平滑に塗布した媒体は、磁性粉が微細であることに加えて、反磁界効果の影響も受けにくいため高密度記録が可能になるからである。

【0005】しかしながら一般に、小粒径・高保磁力の磁性粉を用いた磁性層は、短波長域での記録再生出力は大きいものの、長波長域での記録再生出力が低下するという欠点を有している。そこでこの欠点を解消するために、基体上に長波長記録用磁性粉として比較的 low 保磁力の磁性粉を使用した下側磁性層を設け、その上に小粒径・高保磁力の短波長記録用磁性粉を使用した上側磁性層を設けて、広い波長範囲に対応させた2層型塗布磁気記録媒体が提案されている。

【0006】このような2層型塗布媒体の場合、その特性を十分に発揮させるためには、上側磁性層の厚みをサブミクロン領域に設定することが望ましい。そのためには、上側磁性層の表面粗さを可能な限り小さくして表面の平滑性を高めるだけでなく、下側磁性層の表面粗さをも可能な限り小さくして下側磁性層の表面性が上側磁性層の表面性に影響することを防ぐことも必要である。

【0007】さらに、媒体の記録再生出力の向上を図るためには、上側磁性層を構成する磁性塗料において、磁性粉粒子を一次粒子に近い状態で樹脂バインダ中に分散させること、そして磁性粉粒子の樹脂バインダ中への充填率をできるだけ高めることなどが要求されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこのような従来の2層型塗布媒体においては、一般に、下側磁性層の表面性が上側磁性層の表面性に影響するため、上側磁性層の塗布厚みをサブミクロン領域に維持することが困難であった。さらに、下側磁性層と上側磁性層との界面に生じる乱れが記録再生時のノイズを大きくするという問題も生じていた。このような問題点は、下側磁性層と上側磁性層を同時に塗布する場合とくに著しく現れている。たとえば、同時塗布により塗布厚み 0.5 μm 以下の上側磁性層を形成するような場合には、下側磁性層の一部が上側磁性層に突出してしまう現象も生じている。ここで同時塗布とは、下側層塗膜を塗布した後、塗膜の有機溶剤が蒸発して乾燥し終わらない内に上側層を塗布することを意味し、各層を塗布する間に多少の時間経過があってもこれを同時とみなす。

【0009】上記したような上側磁性層や上側下側両磁性層の界面の表面性は、また、樹脂バインダとともに使用されるカーボンブラックや研磨剤あるいは潤滑剤などの各種有機、無機添加剤の種類や量の如何によっても大きな影響を受ける。

【0010】たとえば潤滑剤添加量を増やすことにより、媒体の表面性は向上し平滑化される。しかしながら、添加量を増やした場合にも広範な使用環境下で長時間にわたって媒体の走行耐久性を確保するという条件を満たす潤滑剤はなかなか得難く、これまでも各種潤滑剤の添加が試みられているが、現状では表面の平滑性と走行耐久性とを両立させた媒体は未だ得られていない。

【0011】さらに、上側磁性層に使用される磁性粉粒

子が小粒径化されるにつれて、これを一次粒子に近い状態で樹脂バインダと混合することが非常に困難になってきている。同様に、樹脂バインダ量をでき得るかぎり少なくして磁性粉の充填率を増し、しかも表面粗さを小さくするというのも一層難しくなっている。このように、磁性粉粒子の小粒径化に伴い、磁気記録媒体の記録再生出力の向上に対する技術的困難度は倍加する現状にある。

【0012】すなわち現在のところでは、高記録密度化の要求に対して超微粒の上側磁性層用磁性粉の分散技術は十分に確立されたとはいえず、塗膜面の平滑性および上側磁性層の磁性粉のパッキング密度の向上も十分とはいえない。その結果、上側磁性層の磁性粉の粒径から期待されるほどの短波長記録再生出力も未だ得られていない。さらに、上側磁性層用塗料に用いた磁性粉の分散が不良な場合には記録再生時のノイズが増大するという問題を生じており、このことも短波長記録を難しくする一因となっている。

【0013】そこで、本発明はこのような従来の難点を解消すべくなされたものであり、2層構成の高記録密度磁気記録媒体において、上側磁性層における磁性粉の分散性及び充填率を高め表面の平滑性を向上させ、しかも広範な使用環境下においても長時間に亘って安定した走行耐久性を示すすぐれた高記録密度磁気記録媒体を提供することを、その目的とする。

【0014】〔発明の構成〕

【0015】

〔課題を解決するための手段〕本発明の磁気記録媒体は、非磁性基体上に、長波長記録用磁性粉と樹脂バインダとを含む下側磁性層、および短波長記録用磁性粉と樹脂バインダとを含む上側磁性層を形成してなる磁気記録媒体において、前記上側磁性層に含まれる樹脂バインダ量が磁性粉 100重量部に対して 2～12重量部の範囲とされ、かつ前記上側磁性層に含まれる潤滑剤量が前記樹脂バインダ量の少なくとも半量以上5倍量以下の範囲とされていることを特徴とする。

【0016】本発明において使用可能な潤滑剤としては、たとえば炭素数12以上の脂肪酸あるいは脂肪酸エステル、シリコン油、脂肪酸変成シリコン油、フッ素化シリコン油、フッ素化炭化水素油などがあげられる。これらを単独でまたは数種を混合して使用することができる。

【0017】潤滑剤の添加量が、樹脂バインダ量の半量未満である場合には所期する塗布膜の平滑化効果が達成できず、一方樹脂バインダ量の5倍を越える場合には磁性粉の充填率が低下し媒体の記録再生出力が低下するため、好ましくない。

【0018】本発明においては、上側磁性層が後述するように薄く、また樹脂バインダ添加量が小さく、上側磁性層の磁性粉粒子間に微細な間隙が存在する塗装膜構造

であるため、下側磁性層を潤滑剤の補給層として用いることもできる。この場合には、下側磁性層に多量に潤滑剤を添加して潤滑剤補給層としてもよいし、あるいは、多量の潤滑剤が添加された上側磁性層と、従来量の潤滑剤が添加された下側磁性層との間に、潤滑剤を多量に含んだ中間層を設けた多層構造としてもよい。

【0019】本発明において、樹脂バインダとは分散時に添加する樹脂バインダと、塗布に先立って添加する硬化剤との総量をもって定義される。樹脂バインダ量が、磁性粉 100重量部に対して2～12重量部の範囲、より好ましくは3～8重量部の範囲であることが望ましい。樹脂バインダ量が2重量部未満である場合には磁性粉を十分に分散させることが難しく、目的とする記録再生出力が得られなくなり、また必要な塗膜強度も得られなくなるので、好ましくない。一方、樹脂バインダ量が12重量部をこえる場合には、磁性粉の充填率が低下し同様に目的とする記録再生出力が得られなくなるので好ましくない。

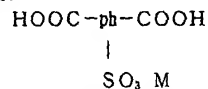
【0020】本発明の磁気記録媒体における各層の膜厚は、下側磁性層が1～3 μm 、上側磁性層が0.05～0.5 μm の範囲で構成されることが望ましい。下側磁性層膜厚が1 μm 未満である場合には、長波長記録層としての特性確保が難しくなる。下側磁性層膜厚が3 μm より厚い場合には、表面性の確保や塗膜強度の確保が難しくなる。また、上側磁性層膜厚が0.05 μm 未満である場合には、接着強度や短波長記録再生特性において目的としている機能が低下するため、好ましくない。上側磁性層膜厚の上限は、表面性の低下や長波長記録に際してのスベースロス効果の観点から、それぞれ設けられている。

【0021】本発明に使用可能な下側磁性層および上側磁性層用の樹脂バインダとしては、水酸基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン基あるいはこれらの金属塩基、またはアミノ基、アルキルアミノ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基などの極性基を有する塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂などが適しており、スルホン酸金属塩基を有するものはとりわけ本発明の樹脂バインダとして適している。その理由は、おそらくこれらの樹脂が磁性粉によく吸着して分散を助けるためと考えられる。これらの極性基は樹脂分子中に単独で存在する必要はなく、複数種の極性基を同一分子中に共存させたとしても、本発明の目的を全く損なうことがない。樹脂バインダ中におけるこれら極性基の数は重要であり、本発明の目的に適うためには少なくとも0.01 mmol/g～4.0 mmol/gの範囲、より好ましくは0.05 mmol/g～2.0 mmol/gの範囲である。

【0022】本発明において上記樹脂バインダは、分子量 1,000～60,000の範囲のものが好ましい。しかし、各層の樹脂バインダはその目的によって多少分子量を増減する必要があり、たとえば上側磁性層においては、磁性

粉の高充填率化を確保するため、樹脂バインダの分子量(Mw)として、上記範囲内で比較的小さいものが使用される。分子量が1,000未満ではバインダとしての効果が小さく、また20,000を越えると樹脂バインダの必要量が増して所望の高充填率を達成することが困難となる。すなわち上側磁性層用樹脂バインダの分子量としては、1,000~20,000の範囲が望ましい。また、一般に、耐久性向上を目的とする下側磁性層用には、10,000以上の高い分子量を有する樹脂バインダが使用される。

【0023】ところで、本発明に係わる樹脂バインダの極性基のうち、スルホン酸金属塩基は以下のように導入される。まず、スルホン酸金属塩基を含む樹脂バインダがビニル重合による樹脂である場合は、通常、これらの極性基を含むビニルモノマーと通常のビニルモノマーとを共重合させることにより得られる。また、上記極性基を含む樹脂バインダがポリエステル樹脂あるいはポリウレタン樹脂である場合には、これらの構成成分である多価塩基酸あるいは多価アルコールと上記極性基が導入された多価塩基酸あるいは多価アルコールを混合し、縮合反応をおこなうことにより得られる。スルホン酸金属塩基を含む樹脂の製造に使用されるモノマー、多価塩基酸あるいは多価アルコールとしては、たとえばビニルスルホン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の金属塩、あるいは次の化学式で表される化合物、



(Mはアルカリ金属、phは芳香環)などがあげられる。

【0024】これらのスルホン酸金属塩基等の極性基を有するビニルモノマーと共重合される通常のビニル樹脂モノマーとしては、塩化ビニル、ビニルアルコール、無水マレイン酸、ビニルアセテート、各種アクリレートモノマー、塩化ビニリデン、ビニルアセタール、ビニルブチラール、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、スチレンなどの各種モノマーがあげられる。

【0025】また、これらスルホン酸金属塩基などの極性基を有する多価塩基酸と共重合される通常の高価アルコールとしては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサメチレンジオール、シクロヘキサジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ネオペンチルアルコールなどがあげられる。また、スルホン酸金属塩基などの極性基を有する多価アルコールと共重合する多価塩基酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、ピロメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸などがあげられる。

【0026】上記により得られるスルホン酸金属塩基を含有した本発明に係わる樹脂の中では、ポリエステルポ

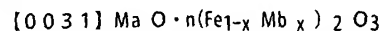
リウレタン系樹脂が特に優れており、とりわけ樹脂骨格中に炭素数4以上18までの脂肪族鎖を有する多価塩基酸あるいは多価アルコールを導入したポリエステルポリウレタン系樹脂が適している。さらにこれらのポリエステルポリウレタン系樹脂は、トリレンジイソシアナートの様な芳香族ジイソシアナートあるいは、1,4-テトラメチレンジイソシアナート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナートなどの脂肪族ジイソシアナートとを、エチレングリコールのような鎖延長剤とともに反応させて得られるものであり、ポリエステル樹脂の分散性および耐久性をさらに向上させることができる。なお、塗膜の機械的強度、走行性などの改良をはかることを目的として各種の樹脂バインダを併用することができる。併用可能な樹脂としては、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノキシ樹脂、メラミン樹脂、ビニルブチラール樹脂、フラン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ビニルアルコール樹脂あるいはこれらの混合物もしくは共重合物があげられる。これら併用樹脂バインダの配合量は、全樹脂バインダに対して80重量%以内で適宜設定される。

【0027】以上の樹脂バインダを用いた塗料中には、塗膜の機械的強度を高め耐久性を増加させるために、通常、強磁性粉とともに基体上に塗布する際、さらにポリアミンあるいはポリイソシアナート系の硬化剤が添加される。

【0028】上記本発明の構成において、下側磁性層に用いる磁性粉としては、保磁力(Hc)300~1,000 Oeであって飽和磁化(Ms)が70 emu/cc以上のものが適している。このような特性を有する磁性粉としては、たとえば鉄を主成分とする金属粉、四酸化鉄粉、γ-フェライト粉、Co変成γ-フェライト粉、二酸化クロム粉、窒化鉄粉などを用いることができる。そして、その粒径は0.3~1.0 μmのものが適している。

【0029】上側磁性層に使用可能な磁性粉としては、鉄を主体とする金属粉末あるいは六方晶系フェライト粉がある。鉄を主体とする金属粉末としては、たとえばFe-Al金属粉末、Fe-Ni金属粉末、Fe-Al-P金属粉末、Fe-Ni-Si-Al金属粉末、Fe-Si-Al-Mn金属粉末、Fe-Mn-Zn金属粉末、Fe-Co-Ni金属粉末、Fe-Co-Ni-Cr金属粉末、Fe-Co-Ni-P金属粉末などをあげることができる。

【0030】六方晶系フェライト粉は特にこの目的に適しており、M型(Magnetoplumbitetype)あるいはW型六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、鉛フェライト、Caフェライト、あるいはこれらの固溶体、もしくは下式で示されるイオン置換体などを用いることができる。



(式中、MaはBa, Sr, Ca, Pbのいずれか1種の元素を表

し、Mb はCo, Zn, Ni, Cu, Mg, Mn, In, Ti, Sn, Ge, Zr, Hf, V, Nb, Sb, Ta, Cr, Mo, Wの群から選ばれた少なくとも2種の元素を表し、このうち1種はNbである。n は5.4 ~ 6.0の数を表す。) さらに詳しくは、本発明に使用される六方晶系フェライト粉としては、これらの一軸性の六方晶系フェライト結晶の構成元素であるFe原子の一部を、2価金属と、5価金属であるNbで置換されたもの、または、さらに1化学式あたり0.05~0.5個の範囲のSn原子で置換したものが適しており、その置換量は保磁力が500~3,000 Oe となる量とされる。

【0032】置換元素のうち、2価金属は主として六方晶系フェライト粉の保磁力を適正な範囲に低下させる作用をし、5価金属のNbは飽和磁化を増大させる作用をし、また4価金属のSnは保磁力の温度特性の変化を小さくする作用をする。

【0033】本発明に使用する六方晶系フェライトにおいては、2価金属 (M^{II}) および5価金属 (M^V) の適正な置換量は、M^{II}およびM^Vの組合わせにより異なるが、M^{II}の1化学式当りの置換量は、おおむね0.5~1.2個である。

【0034】これらの置換元素の置換量の関係を、例えばマグネトプランバイト型Baフェライトについてみると、その置換体の化学式は、

$Ba Fe_{12-(x+y+z)} M^{II}_x M^V_y (M^{IV}_z) O_{19}$ で表される。ここで、x, y, およびz は、M^{II}、M^VおよびM^{IV}元素の1化学式当りの置換量である。M^{II}、M^VおよびM^{IV}はそれぞれ2価、5価、および4価であり、かつ置換されるFe原子は3価であるから、価数補償を考慮すると $y=(x-z)/2$ の関係が成り立つ。すなわち、M^Vの置換量はM^{II}の置換量とM^{IV}の置換量とから一義的に決定される。

【0035】M^{IV}元素としてSnを使用する場合には、その置換量の適正範囲は六方晶系フェライトの1化学式当り0.05~0.5個の範囲である。

【0036】なお、上記のSnに代えて同じ価数のTiを用いてもよい。

【0037】本発明において上側磁性層に使用する鉄を主成分とする金属粉では、針状の結晶形態をしめすものが多く、その粒径は長軸の長さをもってあらわされる。本発明で用いられる金属粉の望ましい平均粒径は0.05~0.3μmの範囲である。

【0038】また、上記六方晶系フェライト粉は六角板状の単結晶であり、その粒径は六角板面の対角線の長さをもってあらわされる。本発明に用いられる六方晶系フェライト粉の望ましい平均粒径は0.01~0.1μmの範囲である。これら磁性粉の粒径が0.01μm未満では、磁化および保磁力が減少して磁気記録媒体の記録再生出力が低下するので好ましくない。逆に、粒径が0.1μmを越えると、短波長記録再生出力の向上効果が小さくなるだけでなく記録再生時のノイズが著しく大きくなるので、

やはり好ましくない。

【0039】本発明に係わる金属粉末、および六方晶系フェライト粉の保磁力は、500 ~ 3,000 Oeの範囲内にあることが望ましい。保磁力が500 Oe未満では記録媒体における記録信号が充分残存しなくなり、3,000 Oeを越えると通常の記録再生ヘッドによる信号の書き込みが困難になるので、いずれも好ましくない。

【0040】また、下側磁性層と上側磁性層との間には、たとえば両層の接着性や各種特性の向上などを目的とする中間層を設けて、3層以上の膜構成にしてもよい。

【0041】

【作用】本発明においては、低保磁力・高飽和磁化率の下側磁性層と、高保磁力・小粒径磁性粉を高充填率を含む上側磁性層を有するため、長波長記録、短波長記録の双方にすぐれた媒体が得られる。

【0042】本発明に係わる上側磁性層においては、樹脂バインダとして、スルホン酸塩基などの吸着性の高い極性基を含み分子量が所定の範囲に限定されたものが選択されているので、この樹脂バインダが磁性粉によく吸着して磁性粉の分散を助ける。したがって、金属粉や六方晶系フェライト粉100重量部に対する樹脂バインダの添加量が、2~10重量部という、通常の磁気記録媒体の磁性層の場合に比較して著しく少ない量であっても、磁性粉を十分に分散させ得る。

【0043】そして、小粒径の磁性粉を使用しかつ樹脂含有率を上記のように限定した場合には、従来に比較して多量の潤滑剤を添加し得ることが見出された。

【0044】これらの多量に添加した潤滑剤は、本来樹脂バインダが埋めていた磁性粉間の空隙に保持されるため、気温などの環境変化によっても塗膜表面に湧出することがない。また、記録再生時にはヘッドに押圧されて常にその適当量が媒体表面に供給される。したがって、長時間に亘って安定した潤滑剤の添加効果が発揮される。

【0045】

【実施例】以下本発明の詳細を実施例に基づいて説明する。実施例に先立ち、本発明に一般的な説明を加える。

【0046】本発明の磁気記録媒体に使用する下側磁性層用磁性塗料は、磁性粉と樹脂バインダと有機溶剤とを混合したのち、ボールミル、サンドグラインダなどを用いてさらに磁性粉を分散させることによって作製される。ここで有機溶剤としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ニトロプロパンなどがあげられ、これらを単独でまたは数種を混合して使用することができる。またこのとき、塗膜の機械的強度を高めかつ耐久性を増大させるために、塗料中にポリアミンあるいはポリイソシアネート系の硬化剤を添加することができる。なお、前述したように、本発明において樹脂バインダとは分散時に

添加する樹脂バインダと、塗布に先立って添加するこの硬化剤との総量をもって定義される。硬化剤の他さらに所望によって、後述する分散剤、研磨剤および導電剤などを添加することができる。

【0047】下側磁性層、あるいは上側磁性層の磁性粉を樹脂バインダ中に分散させるための分散剤としては、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、あるいは非イオン系界面活性剤などを用いることができる。これらの中で、陰イオン系界面活性剤としてリン酸のノニフェノールエステル系およびレシチンは特に効果的である。なお、磁性粉と樹脂バインダとの混練工程において、このような分散剤のほか、シランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤を添加することによって分散の均一化をはかることも行われる。

【0048】本発明に係わる上側磁性層あるいは下側磁性層に対しては、たとえば TiO_2 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Cr_2O_3 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 、 SiC など、モース硬度5以上の無機粉末からなる研磨剤が使用可能である。

【0049】下側磁性層には、さらにまた所望によって、カーボンブラック、酸化チタン、酸化スズなどの導電性粉末を添加することができる。

【0050】本発明に係わる非磁性基体としては、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリスルホネートフィルムなどを用いることができる。そしてこの基体表面の、磁性塗料を塗布しない側の面には、カーボンブラックなどの導電性粉末を含むバック層が形成されていることが望ましい。このバック層は、基体面での静電気の発生を防止したり、走行性を向上させたり、磁性層とのブロッキングを防止するなどのために、非常に重要な役割を果たす。そのため、このバック層は通常 10^6 オーム以下の表面抵抗を有するように作製される。また上記バック層の表面性も非常に重要であり、触針式の表面粗さ計で測定された表面粗さが、10点平均粗さ R_z で $0.05\mu\text{m}$ 以下となるように作製されることが望ましい。

【0051】さらに、本発明の磁気記録媒体において、上側磁性層および下側磁性層の磁性層の接着強度を高めそれにより媒体の耐久性を高めるためには、基体面あるいは基体面上に塗布したカーボンブラックなどを含む下地層へのプラズマ処理が著しく有効である。このような下地層と、下側磁性層、および上側磁性層はまた、3層塗りスロットダイコートにより、1回塗りで作製することもできる。

【0052】上側磁性層用塗料を作製するにあたっては、上側磁性層用金属粉末あるいは六方晶系フェライト粉などの磁性粉を、樹脂バインダ、有機溶剤、および上述した各種添加剤混合物中に混合分散させる。この混合分散工程において重要なのは、磁性粉を樹脂バインダ中に均一に分散させることであり、これによって磁性粉の磁性層中への高充填化が可能となる。また、分散が均一

になるほど記録再生ノイズが低減し、磁性層の表面性が高められるので、短波長出力が増す。

【0053】均一な分散を得る方法としては、上記した混合物を前もって混練し、この混練物をさらにボールミルあるいはサンドグラインダなどで分散させる方法が有効である。六方晶系フェライト粉がガラス結晶化法で製造され、水中に洗い出されたスラリー状態で得られる場合には、このスラリーに直接前記の樹脂バインダおよび添加剤を加えて混練をおこなうこともできる。この混練法は通常フラッシング法と呼ばれており、磁性粉の乾燥工程における凝集作用の影響を受けずに、粉体表面に樹脂バインダ分子あるいは分散剤分子を吸着させることができるので、極めて均一な分散を容易に図ることができる。

【0054】上記フラッシング法で得た混練物は、有機溶剤を加えつつ減圧下で脱水するか、乾燥粉として取出したのち、有機溶剤を加えてサンドグラインダなどの分散装置に移し、さらに均一に分散させる。

【0055】次いで分散工程を終了した磁性塗料は、濾過用フィルタを通過させた後、ポリイソシアナートのような硬化剤を加え、リバースコート、グラビアコート、アプリケーションコート、スロットダイコートなど、通常の塗布方法により基体上に塗布される。

【0056】これらの中でも、スロットダイコートは本発明の目的に適しており、前記の下側磁性層および上側磁性層を同時に塗布することができる。ここで同時とは、先にも述べたように、下側層塗膜を塗布した後、塗膜の有機溶剤が蒸発して乾燥し終わらない内に上側層を塗布することを意味し、各層を塗布する間に多少の時間経過があってもこれを同時とみなす。それゆえ、同時塗布用のスロットダイは必ずしも一つにまとめる必要はない。

【0057】上記した塗料化ならびに塗布工程を経て基体上に施された重層塗膜は、膜中の有機溶剤が蒸発しないうちに、基体面の長手方向あるいは垂直方向の配向磁場内に導かれ、含有された磁性粉をその磁化容易軸が所望の配向磁場方向に向くように配向させる。

【0058】垂直配向は、N極鉄心とS極鉄心とを垂直に配置させ、この鉄心間に生ずる磁場と垂直に基体面を通過させることにより行う。また、長手配向は、対向させた鉄心の同極間に基体を通過させたり、ソレノイド（空芯コイル）の中心に基体を通過させることにより行う。配向工程中の磁場内では塗膜中に残存する有機溶剤が除去され、塗膜が磁場内を出る時には乾燥状態となることが望ましい。磁場内での有機溶剤の除去手段としては、熱板および蒸気吸引装置、あるいは熱風吹付けおよび排気装置などがある。

【0059】以上述べた工程を経て塗布膜に所望の配向処理が施された後、カレンダーにて表面平滑化が施されさらにキュアされた後、所望の幅にスリットされ本発明の磁気記録媒体が得られる。本発明の磁気記録媒体におい

ては、スリット工程における裁断面の状態が重要であり、スリット手段が不適切である場合には、裁断面近傍の磁性層表面にヒビ割れが生じ、記録再生画像に乱れが生じたり、走行耐久性が劣化したりする。このような問題は、レーザ光線を用いてスリットを行うことによ

り、解決することができる。

【0060】以下本発明の具体的な実施例について説明する。

【0061】実施例1

まず、＜下側磁性層用塗料＞材料として、以下の材料組成物：

Co- γ フェライト粉	
(Hc 650 Oe, 数平均粒径 0.5 μ m, 比表面積d=40 m ² /g)	100 重量部
カーボンブラック(平均粒径0.02 μ m, 比表面積d=200m ² /g)	5 重量部
スルホン基含有ウレタン樹脂	
(分子量 Mw = 30,000, スルホン酸 Na 基含有量 0.3 mmol/g)	8重量部
塩酢ビ樹脂 (Mw = 20,000, カルボキシル基含有量 0.4 mmol/g)	4重量部
大豆油レシチン	2重量部
ステアリン酸	2重量部
ブチルステアレート	2重量部
シクロヘキサノン/メチルエチルケトン (1/1) 混合溶剤	30 重量部：

をニーダ中に秤り込む。

【0062】そして約30分間混練を行ったのち、さらに同上混合溶剤 150重量部を加えてディゾルバで希釈し、サンドグラインダでさらに分散した。得られた塗料は、ポアサイズ 0.6 μ m のフィルタを通したのち、塗料中の

Co- γ フェライト粉100 重量部に対してコロネートL (商品名：トリレンジイソシアナート系硬化剤50%希釈物) 1.0重量部を加えて混合し、これを下側磁性層用塗料とした。

【0063】

＜上側磁性層用塗料＞材料として、以下の材料組成物：

Co, Ti, Nb置換バリウムフェライト粉	
(Hc 1,000 Oe, 数平均粒径0.05 μ m, 比表面積 d= 38 m ² /g)	100 重量部
スルホン基含有ウレタン樹脂	
(Mw=10,000, スルホン酸 Na 基含有量 0.5mmol/g)	6重量部
Gafac RE-610	
(商品名：リン酸エステル系界面活性剤、東邦化学社製)	2重量部
ステアリン酸	3重量部
アルミナ (平均粒径 0.4 μ m)	3.5重量部
シクロヘキサノン/メチルエチルケトン(1/1)混合溶剤	25重量部：

をニーダ中に秤り込む。

【0064】そして約30分混練を行ったのち、同上混合溶剤 170重量部を加えてディゾルバで希釈し、サンドグラインダでさらに分散した。得られた塗料は、ポアサイズ0.3 μ m のフィルタを通した後、塗料中のバリウムフェライト粉100 重量部に対して、コロネートL (商品名：トリレンジイソシアナート系硬化剤50%希釈物) 2.0重量部、およびブチルステアレート 1.0重量部を加えて混合し、これを上側磁性層用塗料とした。

【0065】以上で得た＜下側磁性層用＞、および＜上側磁性層用＞の各塗料をこの順序で配置したそれぞれのスロットダイコータに供給しつつ、カーボンブラックを含む導電性塗料を裏面に塗布したポリエステルフィルム(層厚み11 μ m)上に塗布した。それぞれの塗布膜の厚みはダイへの供給量で制御し、下側磁性層 2.5 μ m、上側磁性層 0.5 μ m となるようにした。得られた2層塗布膜が乾燥しない内に 6kOe の磁場強度を発生しているソレノイド中を通過させ、有機溶剤を揮散せ乾燥させた。

【0066】このようにして得られた塗布膜は、40℃のキュアオープン中に4日間静置したのち8mm幅テープ状にスリットした。この媒体試料について、表面粗さ、記録再生特性、S/N 比、スチル耐久性、およびジッタ特性を評価した。その評価結果については後述する。

【0067】実施例2

実施例1の＜上側磁性層用塗料＞におけるCo, Ti, Nb置換バリウムフェライト粉の代わりに Fe-Ni金属粉末 (Hc 1,500 Oe, 数平均粒径0.15 μ m, 比表面積 d =50 m²/g) を使用し、かつスルホン基含有ウレタン樹脂の配合量を8.5重量部にした他は実施例1と同様に塗料化をおこなった。

【0068】そして、得られた塗料は、ポアサイズ 0.3 μ m のフィルタを通した後、塗料中のバリウムフェライト粉100 重量部に対して、コロネートL (商品名：トリレンジイソシアナート系硬化剤50%希釈物) 2.0重量部、ミリスチン酸 1.5重量部、およびブチルステアレート 1.0重量部を加えて混合し、これを上側磁性層用塗料とした。

【0069】以上で得た上側磁性層用塗料を、実施例1における<上側磁性層用塗料>の代わりに使用した他は、実施例1と同様にして2層塗布型8mm幅テープを作製し、これを評価に供した。

【0070】実施例3

実施例1の<上側磁性層用塗料>におけるスルホン基含有ウレタン樹脂の配合量 6重量部を 2重量部に代え、ステアリン酸 3重量部を、ステアリン酸 2重量部およびミリスチン酸 3重量部に代えた他は実施例1と同様にして、2層塗布型8mm幅テープを作製し、これを評価に供した。

【0071】実施例4

実施例1の<上側磁性層用塗料>におけるCo, Ti, Nb置換バリウムフェライト粉を、Co, Ti, Nb, Sn 置換バリウムフェライト粉(Hc 500 Oe, 数平均粒径 $0.045\mu\text{m}$, 比表面積 $d=40\text{ m}^2/\text{g}$) に代え、上側磁性層の厚みを $0.3\mu\text{m}$ 、スリット幅1/2 インチとした他は実施例1と同様にして2層塗布型テープ媒体を作製し、評価に供した。

【0072】実施例5

実施例1の<下側磁性層用塗料>におけるステアリン酸の配合量 2重量部を 5重量部に代えた他は実施例1と同様にして、2層塗布型8mm幅テープを作製した。そして実施例1と同様にこれを評価に供した。

【0073】実施例6

実施例1の<上側磁性層用塗料>に用いたものと同じスルホン基含有ウレタン樹脂10重量部、ミリスチン酸変成シリコーン系潤滑剤(分子量約 1,000) 10重量部、およびシクロヘキサノン/メチルエチルケトン(1/1)混合溶剤30重量部からなる混合液を調製した。

【0074】この混合液を中間層用塗料として使用し、3層塗布スリットダイコータの<下側磁性層用塗料>と<上側磁性層用塗料>用の中間に供給されるようにした他は、実施例1と同様にして2層塗布型8mm幅テープを作製した。ただし、このとき中間層の膜厚は $0.2\mu\text{m}$ となるようにした。そして実施例1と同様にこれを評価に供した。

【0075】実施例7

実施例1における<上側磁性層用塗料>組成中のアルミ

ナ(平均粒径 $0.4\mu\text{m}$)をメジアン径 $0.25\mu\text{m}$ のもの4重量部に代えた他は実施例1と同様にして、2層塗布型8mmテープを作製した。そして実施例1と同様にこれを評価に供した。

比較例1、2

実施例1、および2における、<上側磁性層用塗料>組成中のステアリン酸の配合量 3重量部を、2重量部に代えた他は、それぞれ実施例1、および2と同様にして2層塗布型8mmテープを作製した。そして実施例1と同様にこれを評価に供した。

【0076】比較例3

実施例3における<上側磁性層用塗料>組成中のステアリン酸 2重量部およびミリスチン酸 3重量部を、ステアリン酸 2重量部に代えた他は実施例1と同様にして、2層塗布型8mm幅テープを作製し、これを評価に供した。

【0077】比較例4

実施例1における<上側磁性層用塗料>組成中のスルホン基含有ウレタン樹脂の添加量を1重量部とし、得られた塗料に対するコロネートLの添加量を0.5重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、2層塗布型8mmテープを作製した。そして実施例1と同様にこれを評価に供した。

【0078】比較例5

実施例1における<上側磁性層用塗料>組成中のスルホン基含有ウレタン樹脂の添加量を12重量部とし、得られた塗料に対するコロネートLの添加量を3重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、2層塗布型8mmテープを作製した。そして実施例1と同様にこれを評価に供した。

【0079】このようにして得られた上記重層塗布型テープ試料12種について、表面粗さ、記録再生特性、S/N比、スチル耐久性、およびジッタ特性を評価した。その評価結果を次の表1に示す。なお、記録再生特性およびS/N比の測定にあたっては、S-VHS およびハイバンド8mmデッキを使用した。

【0080】

【表1】

試料	表面粗さ Rz(μm)	記録再生出力(dB)			S/N (dB)	スチル耐久性 25°C, 80%RH	ジッタ 特性
		$\lambda=1.5\mu\text{m}$	$\lambda=0.5\mu\text{m}$	$\lambda=0.5\mu\text{m}$			
実施例1	0.020	0.0	+0.5	+0.0		120 分以上	小
実施例2	0.012	+1.0	+0.5	+0.0		120 分以上	小
実施例3	0.015	+1.0	+1.0	+0.5		120 分以上	小
実施例4	0.015	+0.5	+0.5	+0.5		120 分以上	小
実施例5	0.012	0.0	0.0	0.0		120 分以上	小
実施例6	0.015	-0.5	0.0	0.0		120 分以上	小
実施例7	0.015	0.0	+0.5	0.0		120 分以上	小
比較例1	0.025	0.0	0.0	0.0		45 分	中
比較例2	0.030	+0.5	+0.5	0.0		40 分	中
比較例3	0.035	+0.5	0.0	0.0		25 分	大
比較例4	0.035	+0.5	+0.5	0.0		5 分	大
比較例5	0.045	-1.5	-2.0	-1.5		30 分	大

【0081】

【発明の効果】以上説明したように本発明においては、上側磁性層中の樹脂バインダの種類と量を適切に選択することによりその添加量を減らしているので、磁性粉の分散性を高め、かつ多量の潤滑剤を上側磁性層中に安定した状態で含むようにすることができる。各種使用環境下においても安定して十分な潤滑剤効果が発揮されるた

め、上側磁性層を薄くした場合にも、表面や上側下側両磁性層の界面を平滑にし得る。

【0082】したがって本発明によれば、磁性粉の分散性および充填率が高められた薄く平滑な上側磁性層を備え、広範な使用環境下においても安定した走行耐久性も確保されたすぐれた磁気記録媒体が得られる。

【0083】

フロントページの続き

(72)発明者 村野 稔

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内